Ueber

Benzylidenacetonoxalsäure

und deren Abkömmlinge

sowie über das

Formyl-Mesityloxyd.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät zu Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Alfons Deckers

aus Aachen.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1892.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen theuren Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Claisen und seine Mitarbeiter haben gezeigt, dass Methylketone $R-CO-CH_3$ sich leicht mit Oxaläther bei Gegenwart von Natriumäthylat verbinden.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$R-CO-CH_3+(COOC_2H_5)_2 =$$
$$R-CO-CH_2-COCOOC_2H_5+C_2H_5OH$$

und führt zu Verbindungen (Ketonoxaläthern), welche bezüglich ihrer Constitution dem Acetessigäther vergleichbar sind, da sie, wie dieser, die Atomgruppirung

$$CO-CH_2-CO$$

enthalten.

In der That zeigen dann auch die erwähnten Aether manche Aehnlichkeit mit dem Acetessigäther; mit Alkohol und Eisenchlorid geben sie tief dunkelrothe Färbungen; in Alkalien sind sie löslich und werden durch Ansäuren wieder abgeschieden; mit Kupferacetat liefern sie Kupfersalze, welche in ihrer Zusammensetzung dem Kupferacetessigäther entsprechen.

Nur darin weichen sie vom Acetessigäther ab, dass in ihren Alkalisalzen

$$R-CO-CH(Na)-CO-COOC_2H_5$$

das Metall nicht gegen Alkyl ausgetauscht werden kann; die stark negative Aethyloxalylgruppe verleiht diesen Verbindungen einen sehr weit stärker sauren

Charakter, als ihn der Acetessigäther besitzt, so dass ein Austausch des Metalls gegen Alkyl nicht mehr möglich ist.

Eigenthümliche Verhältnisse ergaben sich bei einer von Claisen und Kerstiens ausgeführten Arbeit über die Einwirkung des Oxaläthers auf Mesityloxyd,[1])

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=CH-CO-CH_3.$$

Beide Körper verbinden sich bei Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat zu dem Natriumsalz des Mesityloxyd-Oxaläthers.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=CH-CO-CHNa-CO$$
$$\Big|$$
$$COOC_2H_5$$

Aus letzterem kann durch Ansäuern der freie Mesityloxyd-Oxaläther

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=CH-CO-CH_2-CO$$
$$\Big|$$
$$COOC_2H_5$$

erhalten werden, welcher sich in seinem Verhalten ganz dem Acetonoxaläther anschliesst und demnach zweifellos die ihm zugeschriebene Formel besitzt. Mit Eisenchlorid giebt er eine tiefdunkelrothe Färbung und mit Kupferacetat ein Kupfersalz; in Alkalien und selbst in Alkalicarbonaten ist er leicht löslich.

Durch Verseifung kann er leicht in die freie Mesityloxyd-Oxalsäure

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=CH-CO-CH_2-CO-COOH$$

übergeführt werden. Unterwirft man den Aether aber der Destillation, so geht er glatt in eine isomere Verbindung von ganz anderen Eigenschaften über,

[1]) Dissertation von Kerstiens 1890.

die vorläufig als Pseudomesityloxydoxaläther bezeichnet worden war.

Dieser Aether verhält sich von dem ersteren völlig verschieden, er ist unlöslich in Alkalicarbonaten, giebt mit Kupferacetat kein Kupfersalz und mit Eisenchlorid keine Rothfärbung. Er zeigt also keine der Reaktionen, wie sie für die Atomgruppirung $CO-CH_2-CO$ charakteristisch sind.

Durch Verseifung geht er in eine Säure über, welche der Mesityloxydoxalsäure isomerer ist und nach ihrem Verhalten ebenfalls die Gruppe

$$CO-CH_2-CO$$

enthalten muss.

Bringt man andererseits den Pseudomesityloxydoxaläther mit Natriumäthylat zusammen, so vollzieht sich mit überraschender Leichtigkeit und schon bei gewöhnlicher Temperatur der Rückübergang in den ersterwähnten Aether; die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einem Brei von Natrium-Mesityloxydoxaläther.

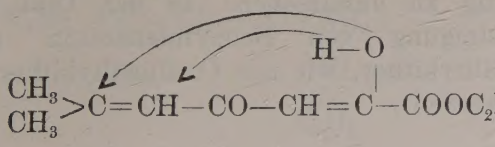
Ebenso kann durch gelindes Erwärmen der alkalischen Lösung die Pseudomesityloxydoxalsäure in die wirkliche Mesityloxydoxalsäure zurückverwandelt werden.

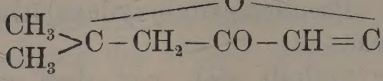
Nach Claisen und Kerstiens erklären sich diese Verhältnisse auf folgende Weise.

Beim Erhitzen des Mesityloxydoxaläthers findet zunächst eine Umlagerung statt in die tautomere Form:

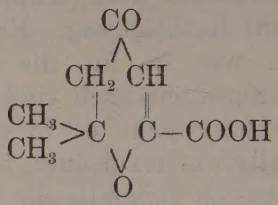
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=CH-CO-CH=C(OH)-COOC_2H_5$$

und weiterhin eine innere Addition der Hydroxylgruppe an die Doppelbindung des Mesityloxydrestes.





Pseudomesityloxydoxalsäure wäre demnach die Monocarbonsäure eines dimethylirten Dihydropyrons:



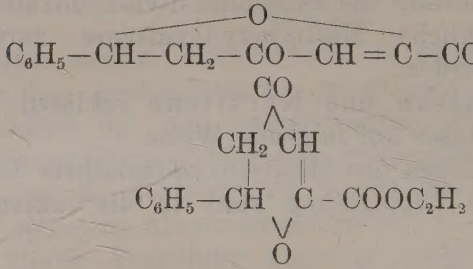
Falls diese Erklärung richtig ist, so sollte das dem Mesityloxyd analog constituirte Benzylidenaceton

$$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$$

ein ähnliches Verhalten zeigen. Der daraus resultirende Benzylidenacetonoxaläther

$$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_2-CO-COOC_2H_5$$

sollte sich beim Erhitzen gleichfalls in eine isomere Verbindung



umlagern lassen.

Auf Vorschlag von Herrn Professor Claisen übernahm ich es, diese Frage einer experimentellen Bearbeitung zu unterziehen. In der That konnte die Vereinigung von Benzylidenaceton sowohl mit Oxaläthyläther, wie mit Oxalmethyläther leicht bewirkt werden.

Die entstandenen Produkte besassen die Zusammensetzung des Benzylidenoxaläthyläthers.

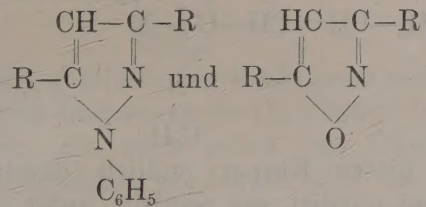
$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_2-CO-COOC_2H_5$

resp. des entsprechenden Methyläthers und zeigten auch ganz das Verhalten, wie es solchen Körpern zukommen sollte. Sie lösten sich leicht in Alkalien und waren aus dieser Lösung durch Säuren wieder fällbar; mit Kupferacetat lieferten sie Kupfersalze der normalen Zusammensetzung und mit Eisenchlorid und Alkohol gaben sie intensive Rothfärbung. Durch gelindes Erwärmen der wässrig alkalischen Lösung konnten sie leicht zu der freien Benzylidenacetonoxalsäure

$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_2-CO-COOH$

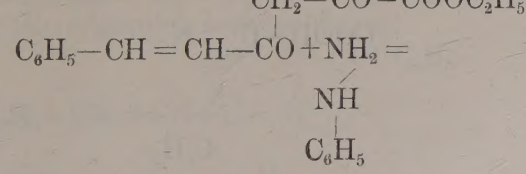
verseift werden.

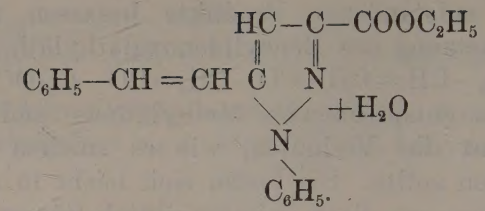
Zum sicheren Nachweis, dass diese Aether ächte Ketonoxaläther waren, wurde ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin untersucht. Sämmtliche Körper, welche die Atomgruppirung $R-CO-CH_2-CO-R$ enthalten, liefern mit dem erstgenannten Reagens bekanntlich Pyrazole, mit dem letztern Isoxazole



So verhalten sich auch die Benzyliden-Oxaläther.

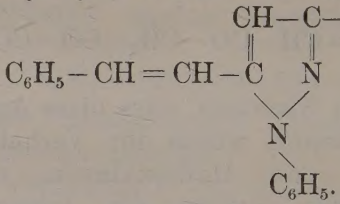
Der Aethyläther vereinigt sich mit Phenylhydrazin in folgender Weise:



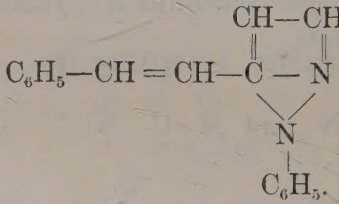


Es entsteht ein Pyrazolderivat, welches als der Aethyläther der 1. Phenyl 5. Cinnamenyl Pyrazol 3 carbonsäure bezeichnet werden kann.

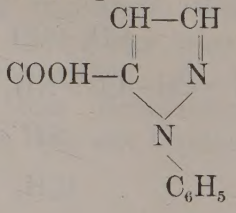
Aus diesem Aether könnte durch Verseifen mit alkoholischem Natrium leicht die freie 1. Phenyl 5. Cinnamenyl Pyrazol 3. carbonsäure erhalten werden.



Aus letzterer entsteht durch Kohlensäureabspaltung(Erhitzen im Oelbade) das 1. Phenyl 5. Cinnamenylpyrazol.



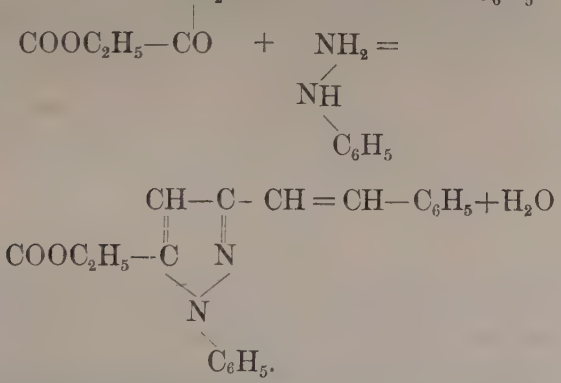
Wird dieser Körper endlich durch Kaliumpermanganat oxydirt, so resultirt unter Abspaltung von Benzoesäure die 1. Phenylpyrazol 5. carbonsäure (Schmelzpunkt 183 °)



Letztere Säure ist bereits von Claisen und Roosen auf anderem Wege dargestellt worden; die genannten Chemiker haben auch gezeigt, dass diese Säure wirklich die Carboxylgruppe in der 5. Stellung enthält.

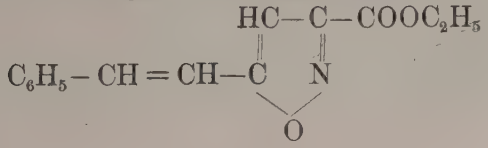
Damit ist denn sicher festgestellt, dass die Condensation zwischen Phenylhydrazin und Benzylidenaceton-Oxaläther in der That so verläuft, wie es oben angenommen wurde.

Denkbar, wenn auch weniger wahrscheinlich, wäre ja auch ein Zusammentritt in folgender Weise:

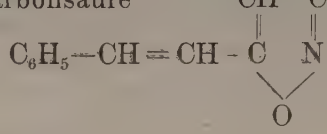


Die oben geschilderten Reaktionen mussten dann aber in letzter Instanz zu der (1.) Phenyl (3.) carbonsäure führen, die auch schon von Claisen und Roosen beschrieben worden ist. Da dies aber nicht der Fall ist, muss die Reaktion in der oben angedeuteten Weise angenommen werden.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin statt des Phenylhydrazins auf Benzylidenacetonoxaläthyläther erhielt ich folgendes Isoxazolderivat:



aus welchem durch Verseifung die freie Cinnamenyl-Isoxazolcarbonsäure

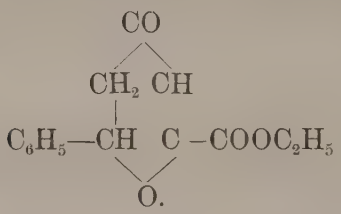


dargestellt wurde.

Nachdem durch die vorgeschriebenen Reaktionen die Constitution des Benzylidenacetonoxaläthers zur Genüge aufgeklärt war, handelte es sich nun darum, denselben in die isomere Verbindung überzuführen.

$$C_6H_5-CH=CH_2-CO-CH_2=CO-COOC_2H_5=$$

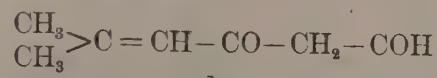
$$C_6H_5-CH-CH_2-CO-CH=C(OH)-COOC_2H_5=$$



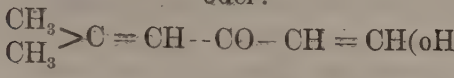
Trotz vielfacher Versuche ist es mir nicht gelungen, eine solche Umlagerung herbeizuführen. Ich habe den Aether sowohl für sich als auch bei Anwesenheit kleiner Mengen von Schwefelsäure, Chlorzink und dergleichen im Oelbade auf verschiedene Temperaturen erhitzt, aber in allen Fällen blieb die Verbindung unverändert. — Ich lasse es dahingestellt, ob damit die Erklärung, welche Claisen und Kerstiens für das sonderbare Verhalten des Mesityloxyd-Oxaläthers gaben, hinfällig wird, oder ob andere Gründe eine entsprechende Umlagerung beim Benzylidenacetonoxaläther verhindern.

Schliesslich habe ich noch versucht, zu einem einfacheren Pyronderivat resp. Dihydropyronderivat durch Condensation des Mesityloxyds mit Ameisenäther zu gelangen.

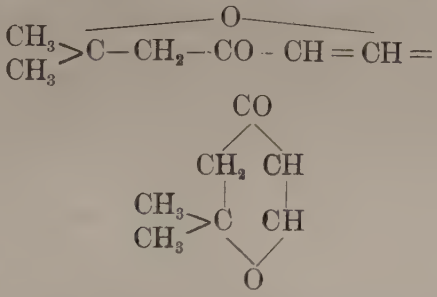
Nach den in ähnlichen Fällen gemachten Erfahrungen musste dabei zunächst ein Ketoaldehyd-Formylmesityloxyd entstehen, welchem eine der beiden Formeln zukommt:



oder:

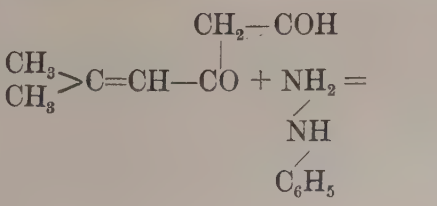


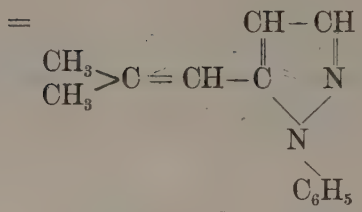
Aus letzterer Verbindung könnte dann durch Umlagerung ein Dimethyl-Dihydropyron entstehen.



Auch hier hat die Untersuchung des Sachverhaltes nicht den gehegten Erwartungen entsprochen, indem ich nur den ersten Körper, das Formyl-Mesityloxyd, gewinnen konnte.

Zum Nachweis, dass wirklich dieser Körper vorlag, habe ich denselben mit Phenylhydrazin condensirt und ein Butenylphenylpyrazol erhalten, dessen Bildung durch folgende Gleichung auszudrücken ist:





(1. Phenyl 5. Butenylpyrazol).

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab dasselbe wiederum die Claisen-Roosen'sche 1. Phenylpyrazol 5. carbonsäure. Versuche, das Formyl-Mesityloxyd in das Dimethyldihydropyron überzuführen, ergaben auch hier nur negative Resultate.

A. Benzylidenacetonoxalsäure und deren Abkömmlinge.

I. Darstellung des Benzylidenacetonoxalsäureäthyläthers.

Benzylidenaceton und Oxaläther verbinden sich bei Gegenwart von Natrium unter Abspaltung von Alkohol zu Benzylidenacetonoxalsäureäthyläther.

Die Condensation trat, in folgender Weise ausgeführt, schon bei gewöhnlicher Temperatur ein.

In einem geräumigen (circa 4 Liter fassenden) Kolben wurden $1^1/_4$ Liter wasserfreien Aether und 17 gr drahtförmiges Natrium eingefüllt.

Dazu wurde dann allmählich eine Lösung von 100 gr Benzylidenaceton in 100 gr Oxaläther zugeführt. Schon nach einer Viertelstunde überzog sich das Natrium mit einer gelben Schicht, die Lösung trübte sich und schwache Gasentwickelung zeigte die beginnende Umsetzung an. Die Reaktion wurde bald energischer; nach jedesmaligem Zusatze obigen Gemisches schäumte die Flüssigkeit auf und erwärmte sich, so dass es nöthig war, den Kolben durch eine Kältemischung zu kühlen und mit einem Rückflusskühler zu verbinden.

Nachdem die ganze Menge Benzylidenaceton und Oxaläther eingetragen war, liess ich unter zeitweisem Umschütteln den Kolben zur Vollendung der Reaktion einige Stunden stehen. Das Reaktionsprodukt, ein braungelber dickflüssiger Brei, wurde zur Zersetzung

der zunächst entstandenen Natriumverbindung in eine grosse Stöpselflasche gebracht und mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Die ätherische Lösung wurde beim Schütteln dünnflüssiger und zugleich färbte sich die Schwefelsäure dunkel; letztere wurde noch 3—4mal ausgeäthert, der ganze ätherische Austrag mehrmals mit Wasser gewaschen und dann über Chloralcium getrocknet.

Die Hauptmenge des Aethers wurde hierauf abdestillirt, nach dem Verdunsten des Restes bei gewöhnlicher Temperatur resultirte eine feste dunkelgelb gefärbte Masse, die aus heissem Ligroin umkrystallisirt wurde.

Aus diesem Lösungsmittel setzt sich der Benzylidenacetonoxaläther beim Erkalten in gelben sternförmig gruppirten Prismen ab, die bei 87 ° schmolzen. Auch aus heissem Methylalkohol konnte der Aether gut umkrystallisirt werden. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine tief dunkelrothe Farbe.

I. 0,2484 gr Substanz gaben:
0,6240 gr CO_2 und 0,1120 gr H_2O.

II. 0,2126 gr Substanz gaben:
0,5320 gr CO_2 und 0,1145 gr H_2O.

Gefunden:		Berechnet für: $C_{14} \cdot H_{14}O_4$
68,47 % C.		
I. 5,00 % H.		68,29 % C.
68,42 % C.		
II. 5,98 % H.		5,69 % H.

Kupfersalz des Benzylidenacetonoxalsäureäthyläthers.

$$C_6H_5—CH=CH—CO—CH—CO—COOC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad Cu$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$C_6H_5—CH=CH—CO—CH—CO—COOC_2H_5$$

Dasselbe fällt auf Zusatz von Kupferacetat zu der alkoholischen Lösung des Benzylidenacetonoxaläthers in Form eines voluminösen Pulvers aus. In heissem Benzol ist es ziemlich löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten mikrokrystallinisch ab. Es schmilzt bei 204°.

Die Kupferbestimmung ergab:

0,2176 gr Substanz gaben:
0,0311 gr CuO.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_{14}H_{13}O_4)_2Cu$
11,39 % Cu.	11,42 % Cu.

II. Benzylidenacetonoxalsäuremethyläther.

$C_6H_6—CH=CH—CO-CH_2—CO—COOCH_3$.

Etwa gleiche Moleküle (5,6 gr) Benzylidenaceton und (5 gr) Methyloxalat wurden in absolutem Aether gelöst und nach und nach zu 1 gr drahtförmigem in wasserfreiem Aether befindlichem Natrium gegeben.

Die nach Beendigung der Reaktion reichlich abgeschiedene Natriumverbindung wurde abgesaugt, in Methylalkohol gegeben und durch Zufügen von verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Als dann Wasser zugefügt wurde, schied sich der Methyläther als eine voluminöse, gelblich feste Masse ab.

Durch Umkrystallisiren aus Ligroin sowohl, als auch aus Wasser erhielt ich ihn in kleinen gelblichen

Nadeln, welche bei 70—71 ° schmolzen. Durch Eisenchlorid wird er, wie der Aethyläther, in alkoholischer Lösung tief dunkelroth gefärbt.

Aus Aethyläther krystallisirt er ebenfalls in schönen goldgelben Nadeln vom selben Schmelzpunkte.

0,1067 gr Substanz gaben:
0,2637 gr CO_2 und
0,5010 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{12}O_4$.
67,38 % C.	67,24 % C.
5,21 % H.	5,15 % H.

Kupfersalz
des Benzylidenacetonoxalsäuremethyläthers.

$$C_6H_5-CH=CH-CO-CH(Cu)-COCOOCH_3$$

$$C_6H_5-CH=CH-CO-CH(Cu)-CO-COOCH_3.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzte ich die alkoholische Lösung des Benzylidenacetonoxalsäuremethyläthers mit essigsaurem Natrium, alsdann mit Kupferacetat, worauf sich das Kupferoxydsalz als ein hellgrünes Pulver abschied. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Es schmilzt bei 233 °.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_{13}H_{11}O_4)_2Cu$
11,83 % Cu	12,03 % Cu.

III. Darstellung der Benzylidenactonoxalsäure.

$C_6H_5—CH=CH—CO—CH_2—CO-COOH.$

Die Säure wurde durch Verseifen des Aethyläthers erhalten. Denselben löste ich in Alkohol und fügte soviel 40procentige wässerige Kalilauge zu, dass auf 1 Molecül des Aethers circa $1^1/_2$ Molecül KHO kamen.

Alsdann erhitzte ich die Mischung 12—15 Minuten auf dem Wasserbade, wobei sie sich anfangs dunkelroth, nachher ziegelroth färbte.

Auf Zufügen von verdünnter Schwefelsäure schied sich die Säure ab und wurde aus heissem Benzol umkrystallisirt.

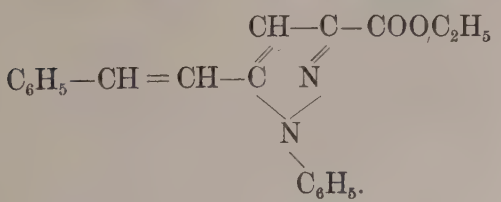
So resultirte sie in wohlausgebildeten Prismen, welche bei 138° schmolzen und eine eigenthümliche bläuliche Fluorescenz zeigten.

Die Analyse ergab:

0,2987 gr Substanz gaben:
0,7260 gr CO_2 und
0,1257 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{10}O_4$.
66,31 % C.	66,06 % C.
4,67 % H.	4,59 % H.

IV. Darstellung des 1. Phenyl 5. Cinnamenyl Pyrazol 3. moncarbonsäureäthyläthers.



2*

Man versetzt zur Darstellung dieses Körpers eine heisse concentrirte Lösung von Benzylidenacetonoxaläther in Eisessig mit der berechneten, einem Molecül entsprechenden Menge von ebenfalls in Eisessig gelöstem Phenylhydrazin.

Die Reaktion trat sofort unter merklicher Wärmeentwickelung ein und war nach ungefähr fünf Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt, da eine Probe des Gemisches, mit Alkohol und Eisenchlorid versetzt, alsdann keine Rothfärbung mehr ergab.

Nach dem Eindunsten hinterblieb die Pyrazolverbindung als ein zähes Oel, welches nach einigem Stehen zu einer strahligen Masse erstarrte.

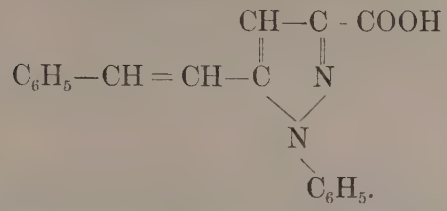
Der Körper ist in Chloroform, Benzol und Toluol leicht löslich, schwer dagegen in Ligroin: aus Methyl und Aethylalkohol krystallisirt er in schönen weissen sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 119° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2005 gr Substanz gaben:
0,5580 gr CO_2 und
0,1073 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet: $C_{20}H_{18}N_2O_2$.
75,60 % C.	75,47 % C.
5,94 % H.	5,66 % H.
8,82 % N.	8,80 % N.

V. Darstellung der 1. Phenyl 5. Cinnamenyl Pyrazol 3. monocarbonsäure.



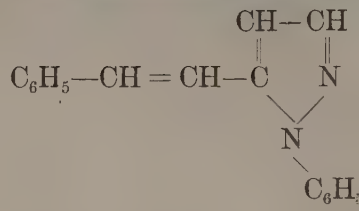
4 gr des in Alkohol gelösten Cinnamenylpyrazolcarbonsäureäthers wurden mit der concentrirten wässerigen Lösung von $1^1/_2$ gr Kalihydrat versetzt und so lange erwärmt, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt, klar blieb. Die durch verdünnte Schwefelsäure gefällte Säure wurde aus wenig heissem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser umkrystallisirt und erschien dann in hübschen rein weissen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 219° lag.

Im Gegensatze zu ihrem Aethyläther ist die Säure in Benzol, Toluol und Chloroform schwer löslich, ebenfalls ziemlich schwer in Eisessig und Ligroin.

0,1601 gr Substanz gaben:
0,4367 gr CO_2 und
0,0747 gr H_2O.
0,1767 gr Substanz gaben bei 20° und 7,43 mm Druck: 15,3 N.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{14}N_2O$.
74,39 % C.	74,48 % C.
5,18 % H.	4,83 % H.
9,66 % N.	9,65 % N.

VI. Darstellung des 1. Phenyl 5. Cinnamenyl Pyrazols.



Dieser Körper wurde aus der entsprechenden Pyrazolcarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure erhalten.

Die Säure wurde auf 250—260 ° im Oelbade so lange erhitzt, bis kein weiteres Entweichen von CO_2 mehr zu bemerken war; 1,23 gr der Säure entwickelten dabei 0,18 gr CO_2, was ziemlich genau der berechneten Menge entspricht.

Das 1. Phenyl 5. Cinnamenylpyrazol blieb als ein dickes Oel zurück, welches erst nach etwa 14 Tagen erstarrte.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löst sich schwer in Ligroin, leicht jedoch in Benzol und Alkohol; aus der alkoholischen Lösung fällt sie auf Zusatz einiger Tropfen Wasser wieder ölig aus und erstarrt dann immer erst nach längerem Stehen.

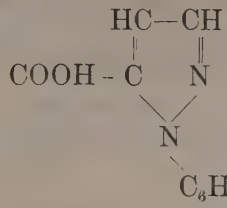
Ihr Schmelzpunkt liegt bei 61 °.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,231 gr Substanz lieferten bei 21 ° und 743 mm Druck 25,5 cbm N.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{17}H_{19}N_2$
12,18 % N.	11,86 % N

VII. Darstellung der 1. Phenylpyrazol 5. monocarbonsäure.



Zum sichern Nachweis, dass wirklich 1. Phenyl 5. Cinnamenylpyrazol vorlag und nicht das isomere 1. Phenyl 3. Cinnamenylpyrazol, dessen Entstehung aus Phenylhydrazin und Benzylidenacetonoxaläther auch denkbar war, wurde das Pyrazol oxydirt.

In ersterem Falle musste 1. Phenylpyrazol 5. carbonsäure, im letzteren 1. Phenylpyrazol 3. carbonsäure entstehen.

Thatsächlich erwies sich das Oxydationsprodukt mit der von Claisen und Roosen dargestellten 5. carbonsäure als identisch, womit die Stellung 5. für die Cinnamenylgruppe erwiesen ist.

Die Oxydation wurde in folgender Weise ausgeführt: 0,6 gr Cinnamenylpyrazol, in Wasser suspendirt, wurden mit der berechneten Menge (etwa 1,5 gr) Kaliumpermanganat versetzt und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis vollständige Entfärbung eingetreten war.

Nach dem Abfiltriren des entstandenen Braunsteins, Eindunsten der Flüssigkeit und Uebersättigen mit Salzsäure schied sich neben Benzoesäure die freie 1. Phenylpyrazol 5. carbonsäure ab.

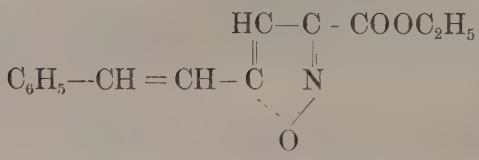
Erstere konnte durch Destillation mit Wasserdämpfen von letzterer getrennt und in der Vorlage nachgewiesen werden, während die freie 1. Phenylpyrazol 5. carbonsäure, die mit Wasserdämpfen nicht flüssig ist, in dem Kolben zurückblieb und nach

weiterem Einengen der Flüssigkeit in kleinen Nadeln auskrystallisirte. Dieselbe zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren den von Claisen und Roosen angegebenen

Schmelzpunkt 183 °.

Die isomere 3. Carbonsäure, gleichfalls von Claisen und Roosen dargestellt, schmilzt viel niedriger, schon bei 146 °.

VIII. Darstellung des Cinnamenyl-Isoxazolcarbonsäure-äthyläthers.



Zur Darstellung dieses Körpers wurden 12,3 gr Benzylidenacetonoxaläther in Alkohol gelöst und mit der concentrirten wässrigen Lösung von 3,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat versetzt.

Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade gab die Lösung keine Rothfärbung mehr mit Eisenchlorid; beim Erkalten schied sich der Isoxazolcarbonsäureäther in langen weissen Nadeln ab.

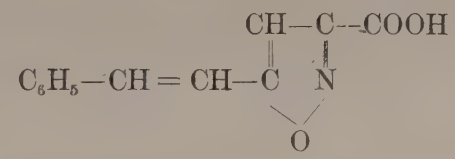
Der Körper ist in Chloroform, Benzol und Toluol leicht löslich, dagegen schwer in Ligroin und Eisessig und krystallisirt aus heissem Wasser in wohlausgebildeten Prismen, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 111—112 ° gefunden wurde.

0,2432 gr Substanz gaben:
0,6198 gr CO_2 und
0,1210 gr H_2O.

0,1858 gr Substanz gaben bei 18 ° und 743 mm Druck:
10,1 cbm N.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{14}H_{13}NO_3$
69,50 % C	69,13 % C
5,67 % H	5,35 % H.
6,07 % N.	5,76 % N.

IX. Darstellung der Cinnamenylisoxazolmonocarbonsäure.



5 gr des in alkoholischer Lösung sich befindlichen Cinnamenylisoxazolcarbonsäureäthyläthers wurden mit 1,7 gr (etwa $1^1/_2$ Molecüle) Kalihydrat in alkoholischer Lösung versetzt und die Lösung $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach Ablauf dieser Zeit liess sich durch Zusatz von Wasser das Kaliumsalz der Cinnamenylisoxazolcarbonsäure abscheiden.

Es wurde mehr Wasser und darauf verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und die nunmehr ausfallende freie Säure aus wenig heissem Alkohol, der mit etwas Wasser versetzt war, umkrystallisirt.

Sie erschien so in weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 193 ° gefunden wurde.

In Benzol, Toluol, Chloroform und Ligroin ist diese Säure nur wenig löslich.

0,1368 gr Substanz gaben:
0,3370 gr CO_2 und
0,0519 gr H_2O.

0,2147 gr Substanz gaben bei 18 ° und 756 mm Druck:
11,6 cbm N.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_9O_3N$.
67,17 % C	66,97 % C
4,21 % H	4,28 % H
6,19 % N.	6,51 % N.

B. Formyl-Mesityloxyd.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH-CO-CH_2-COH.$$

oder:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH-CO-CH=CH(oH)$$

I. Darstellung des Formyl-Mesityloxyds.

4,6 gr drahtförmiges Natrium gab ich in einen Kolben, welcher etwa 25 cbm trockenen Aether enthielt und versetzte nach und nach mit einem Gemenge von 19,6 gr Mesityloxyd und 23,2 gr Amylformiat (gleiche Molecüle).

Schon nach einiger Zeit trübte sich die ätherische Lösung und merkliche Erwärmung des Kolbens sowie Aufsteigen kleiner Bläschen liessen den Eintritt der Umsetzung erkennen.

Nachdem nach etwa $^1/_2$ Stunde die letzten Portionen zugegeben worden waren, wurde die Reaktion heftig und die Erwärmung ziemlich stark, weshalb ich den Kolben in Eiswasser setzte und ihn mit einem Rückflusskühler verband.

Die Reaktion war nach etwa 1 Stunde beendet und das entstandene, übrigens äusserst zerfliessliche Natriumsalz wurde jetzt abgesaugt, zur vollständigen Entfernung des entstandenen Amylalkohols mit Aether nachgewaschen und ausgepresst.

Hierauf gab ich dasselbe in einen Scheidetrichter und versetzte mit verdünnter Schwefelsäure; der in

Freiheit gesetzte Ketoaldehyd schied sich als ein Oel ab und konnte mit Aether aufgenommen werden.

Der mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Auszug hinterliess, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, ein dickliches Oel.

Beim Versuche, dasselbe im Vacuum (bei 26 mm Druck) zu destilliren, trat zwar starke Zersetzung ein, doch ging ein Theil ziemlich constant bei 84 bis 87 ° über.

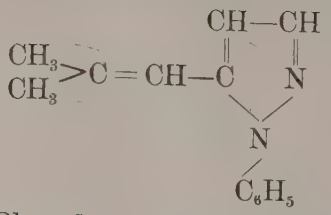
Diese Fraktion gab mit Alkohol und Eisenchlorid die für Ketoaldehyde charakteristische dunkelrothe Färbung. Die Ausbeute war leider gering; aus der oben angegebenen Menge Mesityloxyd wurden nur etwa 2,5 gr reines Formyl-Mesityloxyd erhalten.

Die Analyse ergab:

0,0810 gr Substanz gaben:
0,1975 gr CO_2 und
0,0620 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_7O_2$
66,27 % C	66,66 % C
8,35 % H.	7,93 % H.

II. Darstellung des Pyrazols aus dem Formyl-Mesityloxyd.



1. Phenyl 5. Isobutenylpyrazol.

In analoger Weise, wie Benzylidenacetonoxaläther, ist auch Formyl-Mesityloxyd befähigt, mit Phenylhydrazin ein Pyrazolderivat zu bilden, dem, wie unten gezeigt werden wird, die oben angegebene Constitution zukommt.

Beim Zusammengeben molekularer in Eisessig gelöster Mengen von Formyl-Mesityloxyd und Phenylhydrazin trat nach kurzer Zeit Temperaturerhöhung ein und eine Probe des Gemisches zeigte alsdann auf Zugabe von Eisenchlorid keine Rothfärbung mehr. Die Lösung wurde jetzt auf dem Wasserbade eingedunstet, und es hinterblieb ein dunkel gefärbtes Oel, welches nicht fest erhalten werden konnte, aus welchem Grunde von einer Analyse Abstand genommen werden musste.

Wohl aber gelang es, durch Oxydation den Nachweis zu führen, dass wirklich das Pyrazolderivat von obiger Constitution entstanden war.

Zur Oxydation wurde wiederum Kaliumpermanganat verwandt und im Allgemeinen ebenso operirt, wie in dem früheren Falle.

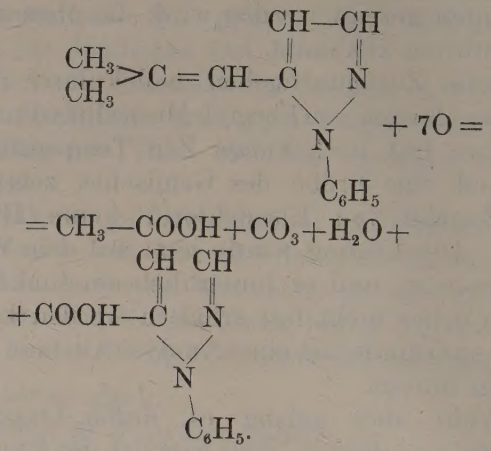
Die von dem Braunstein abfiltrirte Lösung wurde eingeengt, darauf mit Schwefelsäure versetzt; es schied sich jetzt eine Säure ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt (183°) der Phenylpyrazolcarbonsäure besass.

Eine Stickstoffbestimmung der Säure ergab folgende mit der Zusammensetzung $C_{10}H_8O_2N_2$ übereinstimmende Zahlen.

0,118 gr Substanz gaben bei 20° und 7,49 m Druck:
15 cbm N.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_8O_2N_2$
14,89 % N.	15,09 %.

Die Oxydation des Pyrazols muss nach dem Vorigen durch die folgende Gleichung dargestellt werden:



Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium des Polytechnikums zu Aachen auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. L. Claisen angefertigt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, genanntem Herrn für seine freundlichen Rathschläge und Unterstützungen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.